

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-31261

(P2003-31261A)

(43)公開日 平成15年1月31日 (2003.1.31)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 10/40
4/02
4/48
4/58
4/66

識別記号

F I
H 01 M 10/40
4/02
4/48
4/58
4/66

テマコト^{*} (参考)
B 5 H 0 1 7
B 5 H 0 2 9
5 H 0 5 0
A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-217578(P2001-217578)

(22)出願日 平成13年7月18日 (2001.7.18)

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 濱田 謙二

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 上村 隆三

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74)代理人 100105153

弁理士 朝倉 哲 (外1名)

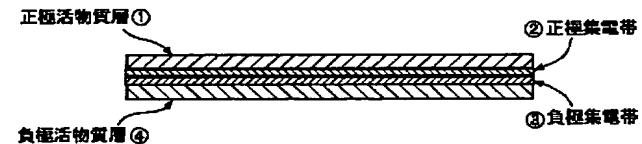
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 バイポーラ電池

(57)【要約】

【課題】 負極での架橋反応を十分進行させて、電極層内の高分子固体電解質の高分子が架橋した構造で、強度が大きく、しかも電池反応の反応性に優れたバイポーラ電池用電極と、それを用いてなるバイポーラ電池を提供すること。

【解決手段】 1枚の集電体の片面に、架橋して形成した高分子固体電解質を有する正極層を形成し、他方の片面に架橋して形成した高分子固体電解質を有する負極層を形成し、この正負極層を有したバイポーラ電極を高分子固体電解質層を介して複数個積層した構造を有するバイポーラ電池において、集電体の少なくとも負極側の面がニッケルあるいはニッケル合金から選ばれる材質であることとした。



バイポーラ電極の断面図

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1枚の集電体の片面に、架橋して形成した高分子固体電解質を有する正極層を形成し、他方の片面に架橋して形成した高分子固体電解質を有する負極層を形成し、この正負極層を有したバイポーラ電極を高分子固体電解質層を介して複数個積層した構造を有するバイポーラ電池において、集電体の少なくとも負極側の面がニッケルあるいはニッケル合金から選ばれる材質であることを特徴とするバイポーラ電池。

【請求項2】 請求項1に記載のバイポーラ電池において、負極の活物質が充放電でリチウムを出し入れできる遷移金属酸化物あるいは、遷移金属とリチウムの複合酸化物であることを特徴とするバイポーラ電池。

【請求項3】 請求項2に記載のバイポーラ電池において、遷移金属がチタンであることを特徴とするバイポーラ電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解質として高分子電解質を用いて構成したバイポーラ電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電気自動車などの大容量電源として、高エネルギー密度、高出力密度が達成できるリチウムイオン二次電池が開発してきた。リチウムイオン二次電池の基本構成は、アルミニウム集電体にコバルト酸リチウムなどの正極活物質とアセチレンブラックなどの導電助剤をバインダーを用いて塗布した正極と、銅集電体にカーボン微粒子をバインダーを用いて塗布した負極を、オレフィン系の多孔質膜セパレーターを介して配置し、これにLiPF₆等を含む非水電解液を満たしたものとなっている。

【0003】電気自動車等へ適用する場合には、この構成の単電池（セル）を直列接続して、電池モジュール単位、更にモジュールを直列接続して組電池を構成して用いる。電池のエネルギー密度、出力密度の観点からは、このセル間接続、モジュール間接続の接続抵抗的、空間的、重量的改良が望まれる。

【0004】最近、このセル間接続の抵抗低減が可能でコンパクト化が期待できるバイポーラ電極ユニットを採用した電池の提案がなされた。例えば、特開平8-7926号公報に記載の技術では、集電体に2種類の金属箔を圧延加工したいわばクラッド材を用いて、電解質に液体を用いている。この従来技術では電解質に液体を用いているため、各セル単位での密閉シールが不可欠であり、セル間の液絡がおこる可能性がある。この液絡の問題を解決するために、特開2000-100471号公

報に記載の技術では、バイポーラ電極ユニットを用いた積層型の電池において、正極と負極の間の電解質に固体電解質を用いる提案がなされている。固体電解質の定義は、必ずしも統一されているわけではなく、溶液を含む高分子ゲル電解質をも含めことがある。高分子ゲル電解質の場合には、正極層内部や負極層内部に電解質を含まない構成でも、セパレーター層に高分子ゲル電解質膜を用いれば、この膜内部の電解液が正極層内、負極層内へしみこむので電池として機能する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、高分子ゲル電解質を用いた積層型のバイポーラ電池では、単セル間密閉シールを設けないと電池が高温にさらされた場合などには液体がにじみ出て液絡がおこる恐れがある。このため、バイポーラ電池用の電解質には、溶液を実質的に含まない全固体タイプのもの（以下全固体高分子電解質ということにする）がよいと考えられる。この全固体高分子電解質を用いて電池を構成するためには、セパレーター層ばかりでなく、正極層内部及び負極層内部にも電解質を含ませた方が反応性がよくなると考えられる。この全固体高分子電解質を含ませた構造の正負極層を形成する方法としては例えば次のような方法がある。すなわち、電極活物質、架橋性基を有する高分子、リチイウム塩、溶媒と共に必要により熱重合開始剤を加えてスラリーを調製し、これを集電体上に塗布して熱架橋等により架橋し、真空下加熱乾燥して溶媒を除くことによって製造する方法である。

【0006】この高分子電解質を含ませた構成の負極層を製造する場合、集電体として溶液型のリチイウムイオン電池から類推しやすいアルミニウムと銅のクラッド材の箔を用い、この銅側の上に負極層を熱架橋で形成しようとすると、活物質の種類や架橋反応を引き起こす重合開始剤の種類にもよるが、架橋反応が進行しにくいという問題点があった。

【0007】本発明はこの問題点に鑑み、負極での架橋反応を十分進行させて、電極層内の高分子固体電解質の高分子が架橋した構造で、強度が大きく、しかも電池反応の反応性に優れたバイポーラ電池用電極と、それを用いてなるバイポーラ電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明では、1枚の集電体の片面に架橋して形成した高分子固体電解質を有する正極層を形成し、他方の片面に架橋して形成した高分子固体電解質を有する負極層を形成し、この正負極層を有したバイポーラ電極を高分子固体電解質層を介して複数個積層した構造を有するバイポーラ電池において、集電体の少なくとも負極側の面がニッケルあるいはニッケル合金から選ばれる材質とすることによって電極層内部に架橋した高分子固体電解質を含む電極を構成できるようにするこ

とで、バイポーラ電池を構成できるようにした。ここで負極の活物質は、充放電でリチウムを出し入れできる遷移金属酸化物あるいは、遷移金属とリチウムの複合酸化物であることがより好ましい。また、ここでいう遷移金属としてはチタンが更に好ましい。

【0009】

【発明の作用】本発明によれば、1枚の集電体の両側に正負極層を備えたバイポーラ電極を、電極（活物質）層内部にも架橋して形成した高分子固体電解質を有する構成とすることが可能となり、それにより電極の反応性と強度の向上を図ることができる。このバイポーラ電極を用いることにより、単セル間での液絡がおこらない充放電特性に優れたコンパクトなバイポーラ積層電池を構成できるので、電池の高エネルギー密度化及び高出力密度化を図れ、産業に寄与するところ大である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面に基づいて説明する。

【0011】図1はバイポーラ電極の断面図である。図に示したように、バイポーラ電極の構造は、1枚の集電体の片面に正極活物質層①を設け、もう一方の面に負極活物質層④を設け、高分子固体電解質層⑤を挟みこれら活物質層が対向するようになっている。正極活物質層①、負極活物質層④はそれぞれ層内に架橋して形成した高分子固体電解質を含んでいる。この高分子固体電解質は、リチウム塩と極性基を含む高分子からなり、これが電解液系電池での電解液とバインダーの役目を担う。電極活物質層内のイオンの移動をスムーズにするためには、活物質層内の空隙をこの高分子固体電解質が満たすように充填するのが好ましい。

【0012】電極活物質層内での高分子固体電解質の最適充填割合は、電池の使用目的（高出力用か高エネルギー用かなど）、イオン伝導度によって変わると、少なすぎると電極内でのイオン伝導抵抗とイオンの拡散抵抗が大きくなり、あまり多すぎると構成する電池のエネルギー密度が低下してしまう。現状の高分子電解質のイオン伝導度のレベル（ $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ ）だと、反応性を優先する電池では、導電助材を多めにしたり、活物質のかさ密度を下げて活物質微粒子間の電子伝導抵抗は低く保ち、同時に空隙部を増やし、そこに高分子電解質を充填した構造として高分子電解質相の割合を高めるのがよい。別途実施した電極の相対エネルギー密度と電極活物質層内での高分子電解質相の体積分率の関係を概念的に図2に示した。ここでピークの位置は、温度が上昇し、イオン伝導度が上がると左上に移動していく。

【0013】本発明で高分子電解質層⑤に用いる高分子としては、例えばポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）及びそれらの共重合体系高分子で、分子内に架橋性の炭素-炭素の二重結合を持った原料高分子とリチウム塩をNMPのような溶媒に溶解させてスペーザーで厚さを決めた光透過性のギャップに流し込み紫外線を照射して架橋させて薄膜を作製できるがこの方法に限られるわけではない。放射線重合、電子線重合、熱重合法に

分子が利用できるがこれに限られるわけではない。この種のポリアルキレンオキシド系高分子は、LiBF₄、LiPF₆、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂などのリチウム塩をよく溶解できるうえ、架橋構造とすることで機械的特性もよい。

【0014】本発明に使用するバイポーラ電極を構成するためには、上記のような原料高分子と、負極活物質、導電助材、リチウム塩、溶媒と少量のアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）等の熱重合開始剤からスラリーを調製し、これを集電体に塗布して加熱して電極層を作製し、更に別の正極層をこの集電体の他方の面に同様にして形成する。正極層と負極層の形成の順序は逆でもよい。

【0015】本発明で用いることのできる集電体②、③としては、ニッケル材（負極側③）とアルミニウム材（正極側②）から圧延加工で製造したクラッド材の箔が好ましく使える。また、ニッケル箔にアルミニウムを溶射した材料、蒸着した材料も使用することができる。材料の表面状態によりロールプレスをかけて用いてもよい。アルミニウム箔にニッケルをめっきして用いてもよい。さらにニッケルのかわりにニッケル合金を用いてもよい。この種の多層構造の材料の他、一枚のステンレスの箔を集電体として用いることもできる。また、用いる正極活物質の反応電位が低ければニッケル箔でもよい。ここで、集電体の負極側の面の材質はニッケル、及びステンレスなどのニッケル系合金であることが必要である。

【0016】正極活物質としては、例えばスピネルLiMn₂O₄があるがこれに限られるわけではない。スピネルLiMn₂O₄の他、溶液系のリチウムイオン電池で使用される遷移金属とリチウムの複合酸化物なら使用できるが、微粒子の粒径は電池の電極抵抗を低減するために通常の溶液タイプのリチウムイオン電池で使用されるものより小さいものを使用するのがよい。この他、LiFePO₄などの遷移金属とリチウムのリン酸化合物、硫酸化合物も使用することができる。

【0017】負極活物質としては、溶液タイプのリチウムイオン電池で用いられる材料を使用できるが、高分子固体電解質での反応性の観点からは充放電でリチウムを出し入れできる遷移金属酸化物あるいは、遷移金属とリチウムの複合酸化物がよく、チタンの酸化物、チタンとリチウムとの複合酸化物が好ましく使用できる。

【0018】高分子電解質膜は、前記と同様例えばポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）及びそれらの共重合体系高分子で、分子内に架橋性の炭素-炭素の二重結合を持った原料高分子とリチウム塩をNMPのような溶媒に溶解させてスペーザーで厚さを決めた光透過性のギャップに流し込み紫外線を照射して架橋させて薄膜を作製できるがこの方法に限られるわけではない。放射線重合、電子線重合、熱重合法に

よっても高分子電解質膜を作製できる。紫外線重合の場合には適当な光重合開始剤を用い、熱重合法の場合にも熱重合開始剤を用いてよい。溶解させるリチウム塩としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 及びこれらの2種以上の混合物などを使用できるが、これらに限られるわけではない。

【0019】以上のようにして作製したバイポーラ電極と高分子電解質膜を高真空中で十分加熱乾燥してから、それを適当なサイズに複数個切りだし、それらを高分子電解質膜を介在させて挟んで貼り合わせることによって積層電池を作製できる。

【0020】(実施例) 以下、本発明の実施例と比較例を説明する。高分子電解質としては、文献の方法に従って合成したポリエーテル形のネットワーク高分子原料を用い(J.Electrochem.Soc., 145(1998)1521.)、リチウム塩としては、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ (以後これをBETIと略する)を用いた。正極材料には、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ のスピネル LiMn_2O_4 を用いた。ここでは、負極活物質に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_12$ を用いるが、この二次粒子の平均粒径は $10\mu\text{m}$ で、 $0.2\sim0.5\mu\text{m}$ の一次粒子がいくらかネッキングした構造になっていた。

【0021】(実施例1) まず、高分子電解質膜の作製は、次のように行った。上記の高分子原料を53重量%、リチウム塩としてBETIを26重量%、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタールを高分子原料の0.1重量%加えて、溶媒としてNMP (N-メチル-2-ピロリドン)を21重量%用いて溶液を調製し、 $100\mu\text{m}$ 厚さのテフロン(登録商標)スペーサーを用いて、ガラス基板間にこの粘性の高い溶液を満たし、紫外線を20分間照射して光重合(架橋)した。膜を取り出して、真空容器に入れて 90°C にて12時間高真空中で加熱乾燥して溶媒を除いた膜を作製した。得られた膜は、弹性にとみ、粘着性が強かった。

【0022】次に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_12$ 負極の作製を次のように行った。この電極活物質28重量%、アセチレンブラック3重量%、上記の高分子原料を17重量%、BETIを8重量%、熱重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを高分子原料の0.1重量%加え、これに溶媒としてNMPを44重量%加えて十分に攪拌してスラリーを調製し、ニッケル層とアルミニウムの層の厚さがそれぞれ $20\mu\text{m}$ のクラッド材上のニッケル層側にコーテーで塗布して、真空乾燥機にて 110°C で2時間以上加熱乾燥して負極を作製した。

【0023】次に、この電極の集電体のアルミニウム側に LiMn_2O_4 正極層を作製する。29重量%の平均粒径 $2\mu\text{m}$ の LiMn_2O_4 、8.7重量%のアセチレンブラック、17重量%の上記高分子原料、BETIを7.3重量%、熱重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを高分子原料の0.1重量%加え、これに溶媒としてNMPを41重量%加えて十分に攪拌してスラリーを調製し、この電極の集電体の

アルミニウム側の上にコーテーで塗布して、真空乾燥機にて 110°C で2時間以上加熱乾燥して正極を作製した。作製したバイポーラ電極は、残留溶媒を十分に除くため使用前に真空容器に入れて 90°C にて12時間高真空中で加熱乾燥した。

【0024】電池の作製はアルゴン雰囲気のグローブボックス内で行った。バイポーラ電極を $\phi 17\text{mm}$ 、電解質膜を $\phi 19\text{mm}$ で切りだし、これらを交互に重ねて貼り合わせて(図面3のような断面構造にして)、正極側の端は上記集電体に正極層のみを形成した電極を貼りつけ、負極側の端は、負極層のみを形成した電極を貼りつけ、両端からSUSのロッドで押し付けて5つの電池を直列に接続した積層電池を構成し、充放電特性を 23°C にて評価した。充放電評価は、上限電圧 13.5V で、0.1C(正極し込み容量換算)の定電流一定電圧で12時間充電し、0.1Cにて定電流で 5V まで放電した。

【0025】(実施例2) 実施例1において、集電体を厚さ $20\mu\text{m}$ のニッケル箔上にアルミニウムを $10\mu\text{m}$ 溶射して製造した集電体を用いた以外は実施例1と同様にして電池を構成して、同様な評価を行った。

【0026】(実施例3) 実施例1において、集電体を厚さ $20\mu\text{m}$ のニッケル箔上にアルミニウムを $2\mu\text{m}$ 蒸着して製造した集電体を用いた以外は実施例1と同様にして電池を構成して、同様な評価を行った。

【0027】(実施例4) 実施例1において、集電体を厚さ $20\mu\text{m}$ のSUS316Lにした以外は実施例1と同様にして電池を構成して、同様な評価を行った。

【0028】(比較例1) 実施例1において、集電体を厚さ $20\mu\text{m}$ の銅の層と厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウムからなるクラッド材の集電体を用いた以外は実施例1と同様にして電池を構成して、同様な評価を行った。

【0029】以上の実施例と比較例において得られた結果を表1にまとめた。正極活物質層は、どの場合にも架橋反応が良好に進行した。負極については、集電体の材質を銅にした場合には負極活物質層が固まらず電池を構成できなかった。他方、集電体の材質をニッケル及びニッケル合金にした場合には、架橋反応が良好に進行し電池を構成でき、充放電できることを確認できた。

(1) 「正極の架橋性」、「負極の架橋性」の項目の判断基準は、「加熱処理により架橋反応が進行し、活物質が電極からばらけ落ちないこと。(実際に使用している判定基準は、架橋後の電極をエタノール等の溶媒に浸漬して、ガラス棒等でこすってもばらけないこと。)」

(2) 「電池の充放電特性」の項は、10回以上安定に充放電できること。」

(3) 総合評価は、もちろん「正極の架橋性、負極の架橋性、電池の充放電特性が全て〇であること。」測定結果を表-1に示す。

【表1】